

Title	100年後の第一原理電子状態計算になにができるか?(バンド理論,第46回物性若手夏の学校(2001年度)(その1),講義ノート)
Author(s)	小谷, 岳生
Citation	物性研究 (2002), 77(4): 757-766
Issue Date	2002-01-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/97152
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

100年後の第一原理電子状態計算になにができるか？

阪大理 小谷岳生

——メニュー——

1. Introduction 研究の動機—どういう興味, 知識や技術がいるか? 物性理論の終焉と第一原理計算.
2. 第一原理電子状態計算の基礎
 - 2.0 「Legendre 変換」と「coupling-constant integral」の方法のおさらい.
 - 2.1 密度汎関数 (DF) $E[n]$ と Luttinger-Ward(LW) 汎関数 $E[G]$.
 - 2.2 Local density approximation(LDA) による $E_{xc}[n]$ の成功
 - 2.3 GW 近似とその周辺.
RPA, LDA をもとにした GW, Self-consistent な GW, Beyond GW の必要性.
 - 2.4 二体相関を横断的に理解しておこう.
Ladder=厳密な非相対論的二体問題の解. ゼロ音波とプラズモン. スピン揺らぎやエキシトンなど.
 - 2.5 モデル理論を第一原理電子状態計算に取り込む.
LDA+ U の方法でいいのか? 「多重項」, 「スピン揺らぎの SCR 理論」, 「FLEX」, 「動的平均場」... などのモデル計算を第一原理計算に取り込むにはどういう方法が考えられるか?
 - 2.6 その他どういふことを学んでおくべきか?
3. 第一原理電子状態計算を発展させていくには?
現状と問題点—材料科学や地球科学において真に有用な手法となるには?
開発環境+方法の開発+応用の方法+結果の解析+他の手法との combination, など.

というようなことを若い人に向けて話したいのですがどれだけやれるか... ここでは「2. 第一原理電子状態計算の基礎」の 2.0 から 2.3 の途中までについてのみ記します¹

2.0 「Legendre 変換」と「coupling-constant integral」の方法のおさらい.

系のハミルトニアンが $\hat{H} - B\hat{M}$ で指定されたとする. ここで B は何らかの外場であり, \hat{M} は, その外場と線形に結合している物理量 (をあらわす演算子) である. たとえば「 B が磁場, \hat{M} が磁気分極」である. このとき, 自由エネルギー $\Omega[B]$ は,

$$\Omega[B] = -k_B T \log \Xi[B] \quad (1)$$

$$\Xi[B] = \text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\hat{H} - B\hat{M} - \mu\hat{N}}{k_B T} \right) \right] \quad (2)$$

であり熱力学的期待値 $M \equiv \langle \hat{M} \rangle$ は,

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial B} = \frac{1}{\Xi[B]} \text{Tr} \left[\hat{M} \exp \left(-\frac{\hat{H} - B\hat{M} - \mu\hat{N}}{k_B T} \right) \right] \quad (3)$$

¹<http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp/abs/physics/9806013> に DF のやさしい記述がある (references のコメントは研究者にも有用です). このゼミではこの論文の手法で DF を導入します. 夏の学校の始まる前までに, このテキストの拡張版を <http://ann.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~kotani/> の下においておきます.

で計算される。ここである B_0 で $\partial M/\partial B|_{B_0} \neq 0$ であるとする、 B_0 の近傍では、 B と M は一対一であり、 B を M の関数であると考えることができる。それゆえ、その B_0 近傍において「局所的 Legendre 変換」が可能であり、

$$F[M] = \Omega[B[M]] - B[M]M \quad (4)$$

という新しい自由エネルギー $F[M]$ を考えることができ、 $dF = BdM$ である。とくに、外場ゼロの条件 $B = 0$ は、 $\partial F/\partial B = 0$ となる。ここでの議論は B が多変数であり $B_i (i = 1, \dots, N)$ などと書ける場合でも自然に拡張されるのは明らかである。 B が場の量 ($i = 1, \dots, N$ のかわりに座標となる) でも、空間座標が離散化されていると考えれば同じことである。以下の 2.1 でみるように、外場 B として、一体ポテンシャル $v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ をとれば、 M は密度 $n_\sigma(\mathbf{r})$ であり、密度汎関数 (Density Functional=DF) が導出できる。

次に coupling-constant integral の方法を復習する。 \hat{H} の中身が、 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \Lambda \hat{V}_{\text{int}}$ 、ただし、 $\Lambda = 1$ と書けるとする。このとき明らかに

$$F[M] = F_0[M] + \int_0^1 \frac{dF_\Lambda}{d\Lambda} d\Lambda \quad (5)$$

と書け、相互作用のないときの $F_0[M]$ とあるときの $F[M]$ を Λ の大きさを連続的に変えていくことで結びつけることができる。注意すべき点は、この Λ 微分において B でなく M が Λ によらず一定であることである。以下の 2.1 では、DF においては、この第二項が、電子間静電相互作用項 (クーロン項) + 交換相関項 (xc 項) となることを見る。

2.1 密度汎関数 $E[n]$ と Luttinger-Ward 汎関数 $E[G]$.

ここでは密度汎関数 $F[n]$ と Luttinger-Ward 汎関数 $F[G]$ は、ともに外部一体ポテンシャルの関数としての全自由エネルギーを Legendre 変換して得られることをしめす。時間依存 DF(TDDF) 等にも対応できるように、有限温度 $T \neq 0$ で (虚) 時間依存性のある場合を考えるので、 $F[n]$, $F[G]$ などと書くことにする ($E[n]$, $E[G]$ は $T = 0$ の場合をあらわすとする)。今考えている電子系の Hamiltonian は、第二量子化の Formalism で

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{total}} &= \hat{H} + \sum_\sigma \int d\mathbf{r} (v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu) \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}), \\ \hat{H} &= \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m} \right) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}, \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{\Lambda e^2}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) &= \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (6)$$

と書ける。ここで $v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は一体外場ポテンシャル (原子核からの Coulomb potential+外部磁場等)、 μ は Chemical ポテンシャルである。考えている系においては $\Lambda = 1$ であるが、coupling-constant integral をおこなう際には、変数としてゼロから 1 まで変化させることになる。まずは、密度汎関数 $F[n]$ を導出する。そのために虚時間形式であらわされた以下の $\Omega[J]$ から出発する;

$$\beta\Omega[J] = -\log \text{Tr} \left[T \exp \left[- \int_0^\beta d\tau_1 \{ \hat{H}(\tau_1) + \sum_\sigma \int d\mathbf{r}_1 J(1) \hat{n}(1) \} \right] \right]. \quad (7)$$

ここで、 $1 \equiv \mathbf{r}_1 \sigma_1 \tau_1$ であり、 $J(1)$ は $(v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu)$ に対応する量である。 $\beta = 1/k_B T$, $0 \leq \tau < \beta$ である。 T は \exp 以下の演算子に作用する時間順序積の操作をしめし、演算子を τ 時間順序に並べておくことを意味する。このプローブ場 $J(1)$ には虚時間依存性を含めておくことにする。 $\Omega[J]$ は、このプローブ場 $J(1)$ の関数、すなわち関数の関数であり汎関数である²。この $\Omega[J]$ を J で汎関数微分していくと

$$\frac{\delta \beta \Omega[J]}{\delta J(1)} = \langle \hat{n}(1) \rangle_J \equiv n(1), \quad (8)$$

²数式の意味を正確に理解すること。 \hat{H} や \hat{n} は、 T の操作をほどこす前には形式的に時間依存性を入れておく必要がある。時間については離散化されていると考え T の操作によって演算子を並べ替えた後、 $\hat{H}(\tau_1) = \hat{H}$ および $\hat{n}(1) = \hat{n}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1)$ においてやればよい。 Tr は Fock 空間における Trace をあらわす。

$$\frac{\delta^2 \beta \Omega[J]}{\delta J(1) \delta J(2)} = \frac{\delta n(1)}{\delta J(2)} = -\langle T(\hat{n}(1) - n(1))(\hat{n}(2) - n(2)) \rangle_J \equiv \chi(1, 2), \quad (9)$$

$$\frac{\delta^3 \beta \Omega[J]}{\delta J(1) \delta J(2) \delta J(3)} = \dots \quad (\text{どうなるかは自分でやってみること}) \quad (10)$$

などとなる. これらに $J(1) = v_{\sigma}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu$ を代入してやれば, この系のグリーン関数の系列が与えられる. $\Omega[J]$ は, 生成母関数であり, N 回の汎関数微分が (だいたい) N 体グリーン関数を与えることがわかる. 特に Eq.(8) の一回微分は, 密度そのものに対応している³. $\det \left[\frac{\delta n(1)}{\delta J(2)} \right]_{J_0} \neq 0$ なる J_0 点の近傍では $J(1)$ と $n(1)$ は一対一対応しており「局所的 Legendre 変換」ができ, 新しい密度の汎関数 $F[n]$ が,

$$F[n] = \Omega[J] - \int d1 J(1) \frac{\delta \Omega[J]}{\delta J(1)}, \quad (11)$$

で定義できる. この $F[n]$ の汎関数微分は,

$$\frac{\delta \beta F[n]}{\delta n(1)} = -J(1), \quad (12)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F[n]}{\delta n(1) \delta n(2)} = -\frac{\delta J(1)}{\delta n(2)} = -\chi^{-1}(1, 2), \quad (13)$$

$$\frac{\delta^3 \beta F[n]}{\delta n(1) \delta n(2) \delta n(3)} = \dots \quad (\text{やってみること}) \quad (14)$$

などとなることがすぐに示せる.

この $F[n]$ に具体的な評価方法を与えるため「coupling-constant integral」をおこなって, $F[n] = F_0[n] +$ 「残りの部分」にわけると考える. 簡単に推察がつくように (以下できちんと示す), 「残りの部分」の主要項は電子間静電相互作用項であり密度のみの関数である⁴. λ を変数であると考えて, ゼロから 1 まで動かし, $F_{\Lambda}[n]$ という量を考えると, $F[n] = F_0[n] + \int_0^1 \frac{dF_{\Lambda}[n]}{d\Lambda} d\Lambda$ と書ける. ここで重要なことは, J でなく n を Λ のゼロ次の量として取り扱うことである— Λ をゼロから 1 まで増やすときに与えられた $n(1)$ を保持するように, $J_{\Lambda}[n]$ を, Λ の値に応じて変化させていくのである. Eq.(11) を Λ の関数と見て微分すれば,

$$\frac{dF_{\Lambda}[n]}{d\Lambda} = \frac{\partial \Omega_{\Lambda}[J_{\Lambda}]}{\partial \Lambda} - \frac{\delta \Omega_{\Lambda}[J_{\Lambda}]}{\delta J_{\Lambda}} \frac{\partial J_{\Lambda}}{\partial \Lambda} + \frac{\partial J_{\Lambda}}{\partial \Lambda} \frac{\delta \Omega_{\Lambda}[J_{\Lambda}]}{\delta J_{\Lambda}} = \frac{\partial \Omega_{\Lambda}[J_{\Lambda}]}{\partial \Lambda} \quad (15)$$

であり⁵, 最後の項は Eqs.(6,7) をみれば $\langle \hat{V}_{ee} \rangle_{n\Lambda}$ であることがわかる. これをゼロから 1 まで積分すれば,

$$\int_0^1 \frac{dF_{\Lambda}[n]}{d\Lambda} d\Lambda = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int_0^1 d\Lambda \int_0^{\beta} d\tau \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\langle \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_1, \tau) \rangle_{n, \Lambda}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (16)$$

である. この項をクーロン項 $F_{\text{Cou}}[n]$ と xcC 項 $F_{\text{xc}}[n]$ に分けて書いてたうえて, 外場からの寄与を加えて最終的に $F_{\text{total}}[n]$ として,

$$F_{\text{total}}[n] = F[n] + F_{\text{ext}}[n] = F_0[n] + F_{\text{ext}}[n] + F_{\text{Cou}}[n] + F_{\text{xc}}[n], \quad (17)$$

$$\beta F_{\text{ext}}[n] = \int d1 (v_{\sigma_1}^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) - \mu) n(1) \quad (18)$$

$$\beta F_{\text{Cou}}[n] = \frac{e^2}{2} \int d1 d2 \frac{n(1)n(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \delta(\tau_1 - \tau_2) \quad (19)$$

$$\beta F_{\text{xc}}[n] = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int_0^1 d\Lambda \int_0^{\beta} d\tau \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\langle \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}_1, \tau) \rangle_{n, \Lambda}^{\text{connected}}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (20)$$

³ この $\Omega[J]$ を Legendre 変換して, 密度に関する汎関数を作る. $J(\mathbf{r}_1 \sigma_1 \tau_1)$ であり, 空間座標, スピン, 虚時間, に依存しているが, 単純に多変数の場合の「局所的 Legendre 変換」を行えばよい. 時間をとくに特別扱いする必要はない.

⁴ この点が密度汎関数法のミソである. 「せめて電子間静電相互作用までは (ハートリー近似レベルまでは) ある程度数値的にしっかりと解く」ことが現代的な電子状態計算の基本である.

⁵ $n(1) = \frac{\delta \Omega_{\Lambda}[J_{\Lambda}]}{\delta J_{\Lambda}}$ であり, Λ によらないことを用いる.

の表式を得る⁶. $\delta F_{\text{total}}[n]/\delta n = 0$ が基底状態の $n(1)$ を与える⁷. $F_{\text{xc}}[n]$ には、「電荷揺らぎ」の寄与のみが入っている⁸. ここで注意すべき点は、この分子の $\langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_2, \tau) \dots \rangle_{n, \Lambda}^{\text{connected}}$ の期待値は、あくまで、相互作用が Λe^2 で、密度が $n(1)$ であるという仮想的システムについて評価すべき量である. あきらかに $F[n]$ は、 n のユニバーサルな関数である. すなわち、外場 v^{ext} に依存しておらず、Eq.(17)において、結晶構造による部分は $F_{\text{ext}}[n]$ のみである. 通常の $T = 0$ での時間依存性のない密度汎関数 $E[n]$ は、 $J(1)$ および $n(1)$ に時間依存性がないとにおいて $E[n] = \lim_{T \rightarrow 0} F[n]$ で得ることができ、その密度 $n_\sigma(\mathbf{r})$ を得るための方程式は、

$$\frac{\delta}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \{E[n] + \sum_\sigma \int d\mathbf{r} (v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu) n_\sigma(\mathbf{r})\} = \frac{\delta E_{\text{total}}[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} = 0 \quad (21)$$

となり⁹, 少し書きなおして、

$$\frac{\delta E_0[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} + v_\sigma^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (22)$$

$$v_\sigma^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_\sigma^{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + v_\sigma^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (23)$$

$$v_\sigma^{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) \equiv v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu + e^2 \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \frac{n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (24)$$

となる. Eq.(23) で、一体有効ポテンシャル v_σ^{eff} を導入した. ここで、 $v_\sigma^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}$ である. Eqs.(22,23,24) は、self-consistent 方程式をなしている. Eq.(22) は、 v_σ^{eff} 下での一体問題、

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + v_\sigma^{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \epsilon^i \right] \psi_\sigma^i(\mathbf{r}) = 0 \quad (25)$$

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_\sigma^{i*}(\mathbf{r}) \psi_\sigma^i(\mathbf{r}). \quad (26)$$

と等価であり、もし、一体有効ポテンシャル v_σ^{eff} が厳密にこの self-consistent 方程式 Eqs.(22,23,24) の解であるなら、この $n_\sigma(\mathbf{r})$ が、厳密な意味で正しい密度を与えることを意味している. もし、ユニバーサル関数 $E_{\text{xc}}[n]$ が密度 $[n_\sigma(\mathbf{r})]$ の陽な関数として簡便なやり方で評価できるとすると、簡単に解けることになる¹⁰. その一方法が、次のセクションの「LDA による $E_{\text{xc}}[n]$ 」である. この方法は、予想外の大成功をおさめてきたが、もちろん難点も指摘されてきている.

Eq.(17) を $n(1)$ で二回微分すると、

$$\chi^{-1}(1, 2) = \chi_{\text{KS}}^{-1}(\mathbf{r}_1 \tau_1, \mathbf{r}_2 \tau_2, \sigma_1) \delta_{\sigma_1 \sigma_2} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(\tau_1 - \tau_2) \delta_{\sigma_1 \sigma_2} - \frac{\delta^2 F_{\text{xc}}[n]}{\delta n(1) \delta n(2)}, \quad (27)$$

が得られる. ここで、 χ_{KS}^{-1} は F_0 の二回微分であり、相互作用がない時の密度相関を表す量である. 右辺 2 項目は $F_{\text{Cou}}[n]$ の二回微分に起因している. 右辺 3 項目を無視して得られる $\chi(1, 2)$ は、ちょうど RPA 近似 (=Time-dependent Linearized Hartree 近似) によるものと一致している. 2.2, 2.3 でもうすこし丁寧に述べる. なお、このような時間依存の問題を解くときには、単に DF と呼ばず、Time-dependent Density Functional(TDDF) と呼ぶことが多い.

⁶connected の添え字は、ダイアグラムのつながったもののみとすることを意味する.

⁷補 1. で述べてあるように、「停留するならば最小である」ということがまああ断言できる.

⁸スピン揺らぎの寄与はどうなってるんだろう?

⁹ $\frac{\delta}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}$ と $\frac{\delta}{\delta n(1)}$ の違いに注意. このユニバーサル関数 $E[n]$ を微分展開のようなものでなんとか簡便にしようまいやりかたで(波動関数のようなものを經由せずに)与える方法が、Thomas-Fermi 近似にはじまりいろいろと工夫されてきている. が、本質的な部分でこの近似を超えるものはできていないようだ. おそらく $E[n]$ はそんなには「なめらかなものではない」.

¹⁰といっても、一体問題を精度よく効率よく解くコードを開発するのは、現状の開発環境においては、結構面倒で時間もかかる. LAPW, LMTO, KKR(そしてこれらの Full-potential version), および Pseudo-Potential がおもな方法である. いろいろとノウハウが必要なこともあり、今や電子状態計算コードをゼロから開発しようとするのは、時間のムダ!

ここで述べたようなやりかた「Legendre 変換」+「coupling-constant integral」は、非常によく使われる一般的な方法である。たとえば、一様電子ガスの全エネルギー評価や、Moriya らのスピン揺らぎの Self-consistent renormalization 理論などでも使われている。また、今述べたような $\hat{n}^\dagger(\mathbf{r}), \hat{n}^\dagger(\mathbf{r})$ だけでなく、 $\hat{S}^+(\mathbf{r}), \hat{S}^-(\mathbf{r})$ を導入したり、超伝導のオーダーパラメーターを導入したりと、いろいろなバリエーションが試みられている。

Luttinger-Ward 汎関数. さて、プローブ場として、Eq.(7)において $+\int d1 J(1)n(1)$ のかわりに、 $+\int d1 \int d2 J(1,2)\hat{\psi}^\dagger(1)\hat{\psi}(2)$ をつかうことを考えてみよう。このときには $\Omega[J]$ を微分すると、Eq.(8) のかわりに、

$$\frac{\delta\beta\Omega[J]}{\delta J(1,2)} = \langle T\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^\dagger(1) \rangle_J \equiv G(1,2), \quad (28)$$

の一体グリーン関数を得る。以下基本的に同等の解析ができ、その結果、

$$F_{\text{total}}[G] = F_0[G] + F_{\text{ext}}[G] + F_{\text{Cou}}[G] + F_{\text{xc}}[G], \quad (29)$$

$$\beta F_{\text{xc}}[G] = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int_0^1 d\Lambda \int_0^\beta d\tau \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}_1, \tau) \rangle_{G,\Lambda}^{\text{connected}}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (30)$$

を得ることができる。ただし $F_{\text{ext}}[G]$ と $F_{\text{Cou}}[G]$ については、以前の Eqs.(18,19) において $n(1)$ のかわりに、 $G(1,1^+)$ としたものである。この Eq.(30) においては、 $\langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2, \tau) \dots \rangle_{G,\Lambda}^{\text{connected}}$ の期待値は、相互作用が Λe^2 で、一体グリーン関数が $G(1,2)$ であるというシステムについて評価するべき量である。この系のグリーン関数は $\delta F_{\text{total}}[G]/\delta G = 0$ によって与えられる。しかし、この場合は、密度汎関数法の場合と違い、 F に対する停留条件でしかなく「停留するならば最小である」は成り立っていない。この点は、以降で議論する self-consistent GW などでは、すこし気になる点である。

$F_0[G]$ は、相互作用と外場がない場合に、 F_{total} と一致すべき量であり、 G が $\tau_1 - \tau_2$ にのみ依存している場合、これをフーリエ変換して $G_\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, i\omega_n)$ と書け、この G を用いて、

$$F_0[G] = \text{Tr} \log G - \text{Tr}[(i\omega_n + \frac{\Delta}{2m})G] \quad (31)$$

と書き表すことが出来る(ここでのトレースは $\mathbf{r}, \sigma, \omega_n$ についてとる)¹¹。 $F_{\text{xc}}[G]$ を G から計算するルールは、ファインマンダイアグラムの的には非常に単純である; 単純にこの被積分関数の分子 $\langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2, \tau) \dots \rangle_{G,\Lambda}^{\text{connected}}$ の期待値を計算するときに出てくるダイアグラムのうちで two particle irreducible graph¹² のみをとればよいことになる。で、そのダイアグラムに対するウエイトは「coupling-constant integral」により e^{2k} 次のグラフなら、 $1/(k+1)$ 倍されることに注意してやればよい。LW の最初の Formulation では、 $\Phi[G]$ と書かれている(いまも通常そう書かれる)。が、ここでは、 $F_{\text{xc}}[n]$ と対比させるため $F_{\text{xc}}[G]$ と書いた。

補 1. ここでの導入では、「局所的 Legendre 変換」のみを用いて汎関数 $E[n]$ を導入した。 $E[n]$ の n に関する global なふるまいについては全く議論していない。ここでは略するが、有限温度有限系においては、自由エネルギー汎関数 $\mathcal{E}[v^{\text{ext}}]$ の $v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ に関する convexity が証明できている(ハズ)。それゆえ、停留点における最小性や $n_\sigma(\mathbf{r})$ と $v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ の global な一対一対応は保証される。 $E[n]$ の n の値域 = $\{n_\sigma(\mathbf{r}) | \text{この } n_\sigma(\mathbf{r}) \text{ に対応する } v_\sigma^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \text{ が存在する}\}$ であり v -representative と呼ばれる。

補 2. オリジナルの Hohenberg-Kohn, あるいは Levy の N -representative の方法では、 $E[n]$ をすこし違うやり方で定義し、その n に関する global なふるまい(基底状態がその汎関数の最低エネルギー状態として実現されること)を議論している。これらのやり方では $T = 0$ を扱っているの、縮退した基底状態に

¹¹運動エネルギーは $\text{Tr}[(\frac{\Delta}{2m})G]$ であり、 $F_0[G]$ とは違っている。これら差は、 $T \times$ 「粒子占有度エントロピー」(とも呼ぶべきもの)にあたっているが、この差は、一般の G では、 $T \rightarrow 0$ でも必ずしもゼロにならない(本当?)

¹²two particle irreducible graph とは、ダイアグラムのうち、どんな 2 つの粒子線 (Green 関数) で切断しても二つに分離してしまわないものをいう。ある種のスケルトンダイアグラムである。言葉で説明するとやや面倒だが、裸の G_0 から展開することを考えて、どこまでが G の展開に含まれるべきものかを考えれば、直感的には簡単に納得できると思う。

関する議論がやや面倒である。これらのやり方に比して、ここで示した有限温度で Legendre 変換を用いる方法はずっと簡明であり、まず最初に学習すべきやり方だと思うが意外とあまり流布されていない。

補 3. 固体を扱う場合、有限温度無限系に関する $F[n]$ が問題になる。有限温度有限系の $\Omega[J]$ から出発して、これを作るには、「系のサイズを無限大にする」と「Legendre 変換する」の二つの operation を行なう必要があるが、これらは可換ではない。相転移（あるいは相の概念）やスピノーダル分解のようなものを扱える（double-well であつたりするような）non-convex な $E[n]$ は、まず「系のサイズを無限大に」し、その後「Legendre 変換する」の手順で構成される。この 2.1 での「Legendre 変換」は『局所的 Legendre 変換』を「解析接続（のような）」していつて「リーマン面（のような）」をつくっていくような構成の仕方¹³を想定している。「Fe の強磁性基底状態」と「一様ガス」は、 $[n_\sigma(\mathbf{r})]$ を連続変形させていく何らかの連続的経路でつながっているのである（場合によっては特異点のようなものをちょっと virtual なパスで避けて通る必要があるかもしれないけれども）。 $F[n]$ の解析的構造について何がいえるのだろうか？（この補 3 は間違っているかもしれませんが）

2.2 LDA による $E_{xc}[n]$ の成功

Eqs. (22,23,24) を、解いて基底状態の電子密度や全エネルギーを計算するとき問題になるのは、「汎関数 $E_{xc}[n]$ をいかに計算するか？」である。LDA¹³は、これを

$$E_{xc}[n] \approx \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (32)$$

と与える。ここで $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ は、 $n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ で指定される一様電子ガスに関する電子一個あたりの交換相関エネルギーである。このときには、XC ポテンシャルは、

$$v_{\sigma}^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{\partial [\sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))]}{\partial n_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (33)$$

と簡単に計算できる。各点 \mathbf{r} での v_{σ}^{xc} の値は、その点での n_{σ} のみから計算できる。この単純な方法による電子状態計算法が、現在、固体における電子状態計算の「スタンダード」となっており、なんの指定もなく「バンド計算」という時は、この方法にもとづく計算を意味している。

LDA 計算は、磁性がなく、かつ d 電子や f 電子が Fermi エネルギー近傍にないような結晶では、およそのばあい、格子定数なら ~1%、体積弾性率なら ~10% の誤差で実験値を予測しうる（ただ Na のようにやたら柔らかいものや、Ar のような van der Waals 結合のものでは問題がある）。また、3d 電子を含む物質でも磁性合金等に対しての「Slater-Pauling 曲線」ならかなりのレベルで再現することが可能である。また、スピンの交換相互作用の大きさ等も（場合によるが）かなりの精度で予言できる。おそらく、1965 年に Kohn 自身が考えてたのを（はるかに上回る）驚異的予言力があつたということであろう——誰に、こんな単純なやり方で、Fe の磁気モーメントが計算できるはずである、などと予言できただろうか？

しかし一方で、難点も指摘されている。まず、その v_{eff} から計算されるエネルギー固有値を直接には準粒子エネルギーとみなせないこと——典型的には半導体等でのバンドギャップを見積もると、かなりの誤差がでてしまうことが挙げられる。しかし、これは理論的にはむしろそう同定してしまうほうが無理なのであって「難点」とまでは、いいがたい面もある。ただ、絶縁体の遷移金属酸化物等で、しばしば、バンドギャップがゼロとなってしまうなどということが起こり、こうなってしまうと、全エネルギー計算そのものまでがあやしくなってしまう（このときに求まる体積弾性率には Metallic な susceptibility を使ってしまったことになる）。

また、遷移金属酸化物等では、通常磁気モーメントはすこし小さく予言してしまうなど、一般に磁気をもつ原子を含む物質であつて金属的でないようなもの（局在性の強い電子を含むもの）の LDA による予測はしばしば信頼性が低くなってしまう。また表面やファンデルワールス力等、電子密度の薄くなる領域の記述もしばしば失敗する。原子でのイオン化エネルギー等は実験と比較的よい一致を示すが、二原子分子の結合エネルギーなどでは、かなり合わない場合がある。総合すると、バレンスの電子密度あるいは結合電子密度に「局在性が強いものが密度が希薄な領域を介してつながっている」という性質が大きい場合には LDA の結果に対して注意が必要だということである。（深く沈んだ Core 電子については結合にはどうせ効かないので、事実上 LDA で問題がない場合が多い）近年になって、DF-LDA にもとづく計算法は量子化学計算等にも取り

¹³他文献では、ここで述べてる近似は、local spin density approximation (LSDA) と書かれる場合もある

入れられつつあるが、反応エネルギーのようなものは、まさにそのような困難な状況にあたり、かならずしも十分な予言力を持つとはいえないと思う。ただ分子の構造を決めたりするには、かなり役に立つのであろう(たとえば分子構造だけでも「鍵と鍵穴」式の化学反応や酵素反応の議論には役に立つのであろう)。

この表式 Eq.(32) は通常は、時間を含まない場合の n に対するものであるが、それを拡張して、 $n(1)$ の汎関数

$$E_{xc}[n] \approx \int_0^\beta d\tau \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}, \tau) \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}, \tau), n_{\downarrow}(\mathbf{r}, \tau)) \quad (34)$$

を考えることができる。時間方向にも「局所近似」を行っているわけである。この近似は Time-dependent LDA(TDLDA) と呼ばれている。この E_{xc} の 2 回微分は、

$$\frac{\delta^2 E_{xc}[n]}{\delta n(1) \delta n(2)} = \delta(\tau_1 - \tau_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \frac{\partial v_{xc}(n(1))}{\partial n(1)} \quad (35)$$

となる。これを用いるなら、容易に、Eq.(27) を用いて、 $\chi(1, 2)$ を計算することができる。Eq.(27) の右辺第二項のクーロン項は電荷揺らぎのチャンネルにのみ効く。スピン揺らぎのチャンネルでは、このクーロン項は効かずこの Eq.(35) がおよそハバード U に対応した相互作用項である。Fe, Ni 等の強磁性体のスピン波などは、この TDLDA の方法によりみごとな実験値との一致が得られている。基底状態エネルギーの忠実な二回微分から、その揺らぎ(あるいは励起モード)が計算されているので、その励起モードが正しく系の対称性を反映したものとなっている。とくに、並進対称性の保存により、音響スピン波分散関数の「 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ のとき $\omega_{\mathbf{q}} \rightarrow 0$ 」などは自動的に満たされている。

サブゼミでは、もうすこし整理したデータもいろいろお見せするつもりです。LDA に関してはいろいろとよいレビューがあります。

2.3 GW 近似とその周辺 (途中まで)

簡単には GW 近似とは、自己エネルギー Σ を一体グリーン関数 G と Screened-Coulomb 相互作用 W の積とする近似法である。

Screened Coulomb 相互作用 W ----- RPA(=Time-dependent linearized Hartree 近似) と TDLDA

DF においては一般に電子系の外場 $\delta v_{\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ に対する線形応答は、Eqs.(23,24,25,26) を実時間 t について拡張したものを考えて、

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\nabla^2}{2m} - v_{\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \delta v_{\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right] (\psi_{\sigma}^i(\mathbf{r}) + \delta \psi_{\sigma}^i(\mathbf{r}, t)) = 0 \quad (36)$$

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) + \delta n_{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \sum_i \psi_{\sigma}^{i*}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}^i(\mathbf{r}) + \sum_i \delta \psi_{\sigma}^{i*}(\mathbf{r}, t) \psi_{\sigma}^i(\mathbf{r}) + \psi_{\sigma}^{i*}(\mathbf{r}) \delta \psi_{\sigma}^i(\mathbf{r}, t) \quad (37)$$

$$v_{\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \delta v_{\sigma}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v_{\sigma}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu + \delta v_{\sigma}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + e^2 \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \frac{n_{\sigma'}(\mathbf{r}') + \delta n_{\sigma'}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \delta v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r}, t). \quad (38)$$

を解いて得ることができるはずである。TDLDA をもちいるなら、 $\delta v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r}, t)$ は、 t の関数として、Eq.(34) によって与えられる。すなわち、 t における n および δn のみの関数となる。このときには、線形応答の範囲で、 $\delta v_{\sigma}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ に対する密度応答 $\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ を Eqs.(36,37,38) を通じて、self-consistent な形で計算することができる。ある時刻、 t にこの外場がスイッチオンされたとすると、この方程式系が因果律をみたすこと、すなわち、その応答する $\delta n_{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ も $t > 0$ のみ値をとることは、当然満たされている。この方程式系は結局のところ Eq.(27) と等価となるはずであり、結局、

$$\delta n(1) = \int d2 \chi^{\text{R}}(1, 2) \delta v^{\text{ext}}(2) \quad (39)$$

$$\chi^{\text{R}}(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \omega) = \text{Re} \chi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \omega) + i |\text{Im} \chi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2, \omega)| \quad (40)$$

と書け (添え字 R は遅延応答関数をあらわす) 的. χ は Eq.(27) に従い,

$$\chi^{-1} = \chi_{KS}^{-1} - v_{\text{coul}} - I_{\text{xc}} \quad (41)$$

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \omega) = \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{unocc}} \psi^{j*}(\mathbf{r}) \psi^i(\mathbf{r}) \psi^{i*}(\mathbf{r}') \psi^j(\mathbf{r}') \left[\frac{1}{\omega - \epsilon_j + \epsilon_i + i\delta} - \frac{1}{\omega + \epsilon_j - \epsilon_i - i\delta} \right] \delta_{\sigma_1\sigma_2} \quad (42)$$

$$v_{\text{coul}}(1, 2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(\tau_1 - \tau_2) \delta_{\sigma_1\sigma_2} \quad (43)$$

$$I_{\text{xc}}(1, 2) = \frac{\delta^2 F_{\text{xc}}[n]}{\delta n(1) \delta n(2)} = \delta(\tau_1 - \tau_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \frac{\partial v_{\text{xc}}(n(1))}{\partial n(1)} \quad (44)$$

と書くことができる. ここで, $\{\epsilon_i, \psi^i\}$ は DF-LDA の方程式 Eqs.(23,24,25,26) を解いて与えられる固有値と固有関数をあらわす (Eq.(42) における i, j についての和は, 同じスピン σ_1 を持つもののみとする). Eq.(41) の右辺において, 3 項目のみがスピンに対する非対角項を持つ. χ は $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \chi_{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, -\omega)$ を満たしており, それの極は $\omega < 0$ で上半平面に, $\omega > 0$ で下半平面にある—実際上は, それらの極 $\epsilon_j - \epsilon_i \pm i\delta$ は, 連続しており ω 平面内でカットとなっている. $\chi^R(\omega)$ は因果律を満たすので, 当然, 遅延関数の持つべき解析性, すなわち上半面で解析的であることを満たしている¹⁴. Screened Coulomb 相互作用 W は,

$$W = \frac{1}{\epsilon} v_{\text{coul}} = \frac{1}{1 - (v_{\text{coul}} + I_{\text{xc}}) \chi_{KS}} v_{\text{coul}} \quad (45)$$

と書け, スピンについては対角的である. ここで, この I_{xc} を無視するときには Time-dependent linearized Hartree (TDLH) 近似と呼ばれる. この TDLH 近似は歴史的な理由でむしろ RPA(Random Phase approximation) と呼ばれることが多い. 一様電子ガスを考えてみると, TDLDA(あるいは TDLH 近似—以下同様) は, ゆっくりと密度変化する極限の $\mathbf{q} \rightarrow 0$ かつ $\omega \rightarrow 0$ では, 精度の高い [I_{xc} は十分に局所的 ($\approx 1/q^4$) であるので厳密である (?)] ものとなるはずである. すなわち長距離長時間極限を正しく再現するのである. クーロン相互作用は $1/q^2$ ($q \rightarrow 0$) 発散を持つわけで, 長距離極限において非常に特異的になる. ゆえに, この TDLDA の「長距離長時間極限を正しく保つ近似」という特徴が非常に重要なわけである. クーロン相互作用を摂動で扱うような長距離極限を正しく保たない方法では, \mathbf{q} が小さくなるに従ってクーロン相互作用の寄与が非常に大きくなり破綻してしまう. そもそも, この長距離長時間極限は, この DF のもっと原始的な近似法である Time-dependent Thomas-Fermi(TDTF) 近似においても成り立っているのである. また, χ_{KS} の虚部, そして TDLH(そして TDDF) で計算した ϵ^{-1} の虚部は, 厳密に成り立つべきサマール, ¹⁴

$$\frac{-2}{\pi \Omega_{\text{pl}}^2} \int_0^\infty \omega \text{Im}(q, \omega) d\omega = 1 \quad (46)$$

を満たしていることが証明できる (ここで Ω_{pl} は以下のプラズマ振動数である). χ_{KS} に関しては, そのすべての寄与は, Eq.(42) から明らかのように $\epsilon_j - \epsilon_i$ という独立粒子励起 (hole-electron pair の生成) のスペクトルである. 一方, χ の場合, スペクトルウェイトのかなりの部分は (とくに $\mathbf{q} \approx 0$ で), プラズモンと呼ばれるかなり高いエネルギー (十から数十 eV 程度) での集団振動の極からの寄与となる¹⁵. この集団運動とはプラズマ振動であり, TDTF 近似 (キッテルなど参照) がより物理的に明瞭な描像を与える.

スピン波, フォノン等の音響モードは当然, Nambu-Goldstone の定理を満たしている. すなわち, それらは, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ において, 磁性 (スピン波のとき) もしくは原子位置 (フォノンのとき) に関する並進対称性を回復しようとするモードであり, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ で $\omega \rightarrow 0$ となる. ところがクーロン力においては, その長距離性 $1/q^2$ のため, この定理の適用外となり, プラズマ振動は, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ で $\omega \rightarrow 0$ とならず一定値 Ω_{pl} となっている. クーロン力 $1/q^2$ を仮に短距離力 $1/(q^2 + A)$ (ただし $A > 0$) で置き換えてみると, $\mathbf{q} \rightarrow 0$ で $\omega \rightarrow 0$ を回復するのを見ることができる. この意味でプラズマ振動は「短距離力をもつフェルミ粒子系におけるゼロ音波」と同等なものである. しかし長距離力のせいで, 非常に性質の異なったものとなっているのである.

プラズマ振動の振動数は非常に高い—これは, 単純には, 電子の動き (まあ数 eV ぐらいまでの) に対してならプラズマ振動は, ほとんど断熱的に追従することができることを意味している. あるいは, 電場の乱れに対して, その非常にはやいプラズマ振動の緩和時間で, その乱れに対応した新しい電子分布に緩和すると

¹⁴すべての極が下半平面にあるとき $\chi^R(t)$ は $t < 0$ でゼロとなることを証明せよ.

¹⁵電子ガスでは, その極は明瞭だが, Ni 等では, その極はそれほど明瞭でなく, かなり強く独立粒子励起とミックスしている.

いうことである。これは、実効的な電子間相互作用は、裸のクーロン力よりはかなり小さくなりうることを意味する。この点は種々のモデル理論における基礎的な考え方であるが、実際に「有効な相互作用」の大きさを実験によらず決定するのは(将来的にはできるようになりうると思うが)、まだ、ほとんどなされていない。

そもそも TDLDA は $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ では正しいが、一様ガスの場合ですら、短距離では問題が多い。「フェルミ統計」と「クーロン力が短距離で非常に強い、 $r \rightarrow 0$ で発散」という近距離での相関を支配する情報が、きちんととりいれられていないからである。「強い短距離力をもつ2体の問題を量子力学的に正確に解く」というのは、多体論的摂動論の言葉では「Ladder のダイアグラム」を全部とる、と言うのと等価である。一方、「フェルミ統計」を正確に扱うためには「ダイアグラムはかならず exchange pair をセットにする」(あるいは Hugenholtz 型の摂動展開でやる)を行わねばならない¹⁶。長距離の RPA 的振る舞いもあわせて考えると、「どういうダイアグラムを足し合わせたらいいか」というような問い方には単純には答えられないことがわかる。とくにシステマティックに数値精度を上げていけるような枠組みを発明するのは、なかなか大変そうである。まあ、実際上は一様ガスに比較的似た Na 等については LDA でまあおよそ十分であると思えるし(電子の実効質量 m がどうなるかなどの微妙なことを扱いたいなら別)、問題はやはり、遷移金属酸化物のような LDA では取り扱いえない物質群において近距離相関をどう扱うか?ということであろう。

さて、Hedin の GW 近似は自己エネルギー Σ を

$$\Sigma^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G_0^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') e^{i\delta\omega'} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') \quad (47)$$

と与える。ここで G_0^σ は、LDA のスピン σ をもつ $\{\epsilon_i, \psi^i\}$ から作られた相互作用のない場合の一体グリーン関数である。もし、 W のかわりに裸のクーロン相互作用 v_{cou} を用いるなら、ちょうど Σ は Hartree-Fock 近似における交換項(Fock 項)となるのであるが、上述のように、固体内では v_{cou} は、スクリーンされて W となっているのであり、この Σ は、このスクリーンを取り入れた交換項であるということができる。この $\Sigma^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ を用いて新しいグリーン関数を

$$G^\sigma = \left(\omega - \left(-\frac{\nabla^2}{2m} + v_{\text{Hartree}} + \Sigma^\sigma(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \omega) \right) \right)^{-1} \quad (48)$$

であるとすることができる。すなわち、LDA の v_{xc} をこの Σ で置き換えるのである。この関数の極が準粒子エネルギーを与える。対角項だけとる近似をもちいて、準粒子エネルギー $E_{\mathbf{k}n}$ と $\epsilon_{\mathbf{k}n}$ の差を

$$E_{\mathbf{k}n} - \epsilon_{\mathbf{k}n} = \langle \Psi_{\mathbf{k}n} | \Sigma^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{\mathbf{k}n}) - V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n} \rangle \quad (49)$$

で見積もることができる。これが一般的に行われている「LDA から一回計算で行う GW 近似」の手法である。 $E_{\mathbf{k}n} - \epsilon_{\mathbf{k}n}$ が十分に小さいとすると、

$$E_{\mathbf{k}n} = \epsilon_{\mathbf{k}n} + Z_{\mathbf{k}n} [\langle \Psi_{\mathbf{k}n} | \Sigma^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_{\mathbf{k}n}) | \Psi_{\mathbf{k}n} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}n} | V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) | \Psi_{\mathbf{k}n} \rangle] \quad (50)$$

$$Z_{\mathbf{k}n} = [1 - \langle \Psi_{\mathbf{k}n} | \frac{\partial}{\partial \omega} \Sigma^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon_{\mathbf{k}n}) | \Psi_{\mathbf{k}n} \rangle]^{-1} \quad (51)$$

と書くことができる。この $Z_{\mathbf{k}n}$ は準粒子の繰り込み因子である。この GW 計算の手法により、「バンドギャップを過小評価する」という LDA の難点はかなり改善される。最近、私と Mark van Shilfgaarde 氏は、新しい数値的に信頼性の高い GW 計算の手法を開発し結果を出しつつあるが、どうも従来信じられてきたほどには¹⁷ 実験との一致はよくないようである。

—あと、2.3 に関しては、GW の数値的結果、Self-consistent GW と保存近似、GW を超えていく必要性和その指針、などが残っていますが、とりあえずここまで。

¹⁶説明なしでごめんなさい。サブゼミではきちんと説明します

¹⁷従来、GW 計算の多くは Pseudo Potential 法をもとにして行われてきており、「非常によく実験と一致する」(ものにもよるが、たとえばバンドギャップで 0.1eV から 0.2eV 程度の誤差)と言われてきた。しかし私たちの新しい結果によるとその方法による結果ほどには、実験とは一致せず、LDA の結果を改善はするもののまだかなりの過小評価が見られるようである。ひとつには、この Z 因子の問題であると考えている。すなわち $Z=1$ としたほうが実験とはよりよい一致を示すのだが、これについてもそれなりの理由づけはできる。

References

ぼく自身は、電子状態計算の基礎的方法論の開発に興味があつていろいろ読みましたが、手元にある文献では、

1. キッテル, Introduction to the Solid State Physics,
やはり固体物理のバイブル的存在. これに述べてあることで固体「物理」の概要は言い尽くされてる.
これに出てくる図表がすべて「わかってれば」固体物理の達人なんだろう...
2. アシュクロフト・マーミン, 吉岡書店
ドルーデモデルやさらにはその延長線上にある「独立粒子近似」を, 「簡単」だからという理由で舐めてはいけない. この近似で種々の物理量が計算できる—電子相関のような「高級(?)」な問題だって, この土台を抜きには考えられない. バンド計算の部分に関して(これ以降の進展である)線形化の方法(LAPW等)の記述がない.
3. 金森順次郎, 寺倉清之「固体」岩波, 現代の物理学シリーズ.
LDAや密度汎関数法のレビュー, 巻末文献も参照.
4. フェッター・ワレッカ, 多粒子系の量子論, 松原武生/藤井勝彦訳.
絶版が惜しまれる. わかりやすいし丁寧な多体論の教科書. 多体論を学ぶ際まず勉強すべき. 勉強した後辞書代わりになる.
5. Nagale and Orland, *Quantum Many-pariticle systems*
コヒーレント表示経路積分による表式からスタートする新しいスタイルの多体論の教科書. ケアレスミスが多いが, さすがアメリカ製で話の展開の仕方はていねいで, わかりやすい. 初学者でも「グラスマン代数」とかの新しい数学的構造体に対して「どのように定義構成されたものか」に注意を払って読めば問題ないと思う. 汎関数論の扱いは系の対称性をみるのに有利なので, そのあたりをちょっと読んでおくべきかもしれない. ただ, 初学者が読んで固体物理のセンスを身につけるのには適さないように思う—若干退屈するかも.
6. L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by
H. Ehnrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1 : D.Pines and P.Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids vol.I* (Benjamin,inc. new York,1966) 一様電子ガスの理論. 固体物理における多体論は, このころまでにおよそ完成された. で, このあたりの時代の本がやはり面白いように思う.
7. T. Kotani, J. Phys. Cond. Mat. 10 9241 (1998)
自分の論文の宣伝.LDAによらない密度汎関数法である Optimized effective potential 法.
8. バリティ物理学コース「電子相関」, 川端有郷
エッセンスがわかりやすい.CPA, モット転移,SCR 理論等の説明がわかりよい. センスのよい人ならコレさえ読めば, かなりのことがわかるだろう.
9. 山田耕作「電子相関」岩波講座, 現代の物理学シリーズ.
近藤問題等がくわしい. そんなものいまさら...?と思うかもしれないが, 「磁気的散乱と電気伝導」はスピントロニクスなどでますます重要になりうる問題です. 付録に Luttinger-Ward 汎関数についての記述があり, 「Fermi 面の囲む体積は不変である」という Luttinger の定理なんかも説明してある—フェッターワレッカ等を理解してれば問題なく読めるはずだが, ちょっと不親切な気もする. Luttinger-Ward 汎関数をルジャンドル変換的に導入したものをやさしく誰かに書いてもらいたい.
10. <http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp/abs/physics/9806013>
DFのやさしい記述がある. すぐ読めるし, 一読を勧めます. Refs. のコメントがていねいでいろいろとおもしろい.

そのほかにもいろいろあります. 孫引きしてください. ぼくが読んで(ななめに読んで)の感想です.